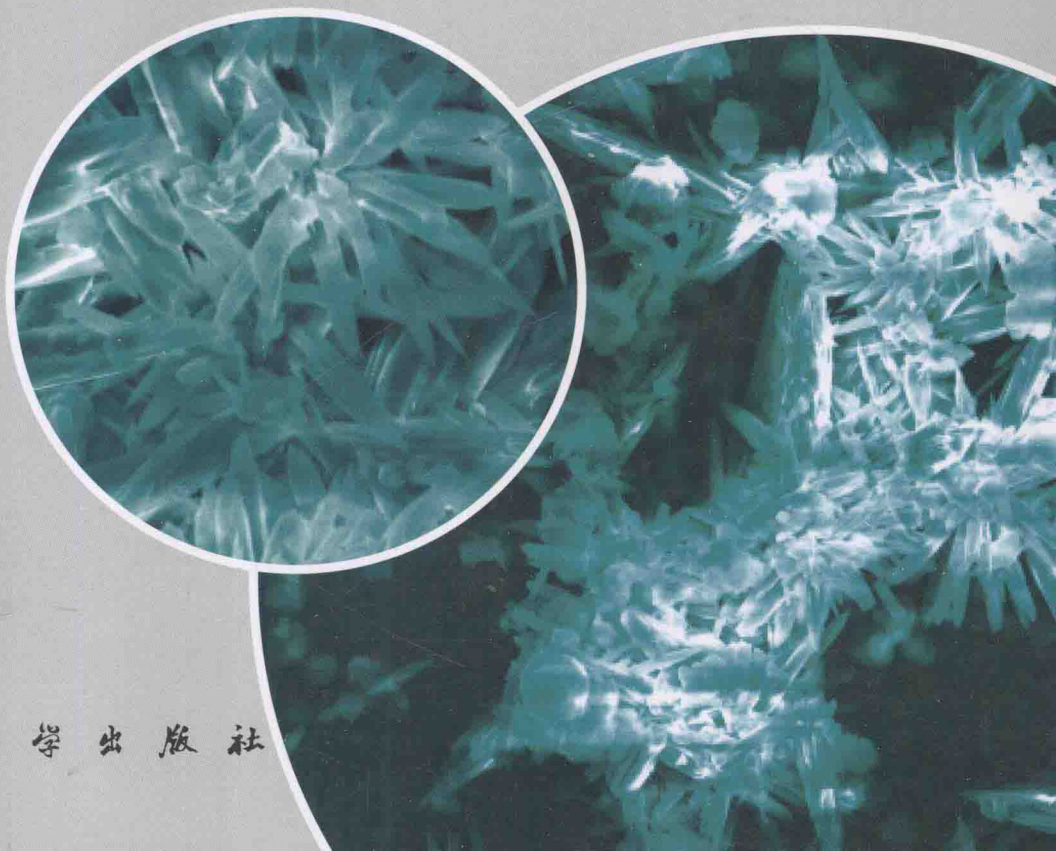


热交换器防垢 理论与方法

Fundamental and Technique of
Anti-Fouling based on Heat Exchangers

程延海 著



科学出版社

热交换器防垢理论与方法

Fundamental and Technique of Anti-Fouling
based on Heat Exchangers

程延海 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

热交换器是能源利用中的关键设备,在传热的过程中发挥着极其重要的作用,但换热表面形成的污垢造成大量的能源浪费和生产成本增加,已经成为换热领域亟待解决的重要问题。本书主要论述了热交换器表面污垢的形成及采用表面改性防垢的理论及方法。全书共分8章,内容包括:绪论,污垢结构与界面形态分析,制备工艺对Ni-P镀层性能的影响,纳米相含量对Ni-P镀层性能的影响,Ni-P镀层抗垢性及耐蚀性能研究,Ni-P镀层对传热性能的影响,三元Ni-W-P镀层表面防垢特性、三元Ni-Cu-P镀层表面防垢特性。

本书可供动力、化工、石油、造纸等工业部门中从事热交换设备科研、设计、运行及管理的人员学习与参考,也可作为大专院校的选修课教材。

图书在版编目(CIP)数据

热交换器防垢理论与方法=Fundamental and Technique of Anti-Fouling based on Heat Exchangers/程延海著. —北京:科学出版社,2013
ISBN 978-7-03-039111-7

I. ①热… II. ①程… III. ①换热器-防垢 IV. ①TK172

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第269283号

责任编辑:耿建业 刘翠娜 / 责任校对:韩 杨
责任印制:张 倩 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年11月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2013年11月第一次印刷 印张:10 1/2

字数:288 000

定价:70.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

热交换器是能源利用中的关键设备,在传热的过程中发挥着极其重要的作用。在这些设备的运行过程中,流体中由于温度的变化析出过饱和的盐,黏附在换热表面上,从而形成污垢,污垢的形成增加了换热器表面的热阻,降低了传热效率,使设备的运行效率和使用寿命明显下降,造成巨大的能源和经济损失。可见,换热表面污垢沉积已经成为换热领域亟待解决的重要问题。通过对热交换器表面进行改性处理,使换热表面具有抗垢性能,最终降低污垢的沉积,这是解决污垢问题的一个重要研究方向。

本书提出了以控制过渡界面形成来延长污垢诱导期形成的防垢研究思路。具有良好耐蚀性的 Ni-P 镀层由于具有独特的性能,例如耐蚀性、耐磨性、顺磁性、良好的硬度及自催化性能而备受关注。在本书中,主要研究了化学镀 Ni-P 镀层的另一潜在的应用,即抗垢性能与改善传热性能。首先针对以前 Ni-P 镀层成分近似但微观结构不同的报道,通过研究化学镀工艺对镀层组织性能的影响,说明了化学镀工艺参数在控制镀层成分及微观结构方面的影响规律。镀层的化学成分仅与主盐及还原剂的浓度有关,而与络合剂浓度无关;保持主盐及还原剂浓度不变,改变络合剂浓度直接影响了镀层的微观形貌与镀速,并对镀层的晶体结构产生影响。随着络合剂数量的增加,镀层中纳米相的含量增加,在微观硬度上表现为硬度的增加。进一步调整化学镀 Ni-P 镀层中 P 的含量,获得具有不同微观结构的镀层。重点研究了这类镀层中不同微观结构对镀层物性及抗垢性、传热性能影响的规律。然后,在二元 Ni-P 镀层中引入过渡元素,制备三元 Ni-W-P 镀层和 Ni-Cu-P 镀层,揭示不同元素加入对镀层非晶形成能力及热稳定性的影响规律,探明不同元素加入对镀层非晶形成能力及热稳定性的影响规律,以期获得更为稳定的防垢镀层。

全书共 8 章。第 1 章为绪论,介绍了本书的研究背景、国内外研究现状、研究内容与技术路线。第 2 章介绍了污垢结构与界面形态分析。第 3 章介绍了制备工艺对 Ni-P 镀层性能的影响。第 4 章介绍了纳米相含量对 Ni-P 镀层性能的影响。第 5 章介绍了 Ni-P 镀层抗垢性及耐蚀性能研究。第 6 章介绍了 Ni-P 镀层对传热性能的影响。第 7 章介绍了三元 Ni-W-P 镀层表面防垢特性。第 8 章介绍了三元 Ni-Cu-P 镀层表面防垢特性。

本书的研究成果得到了国家重点基础研究发展计划(973 计划, 编号: 2013CB228305)、国家自然科学基金(编号: 51006117)、江苏高校优势学科建设工程资助项目、中国博士后基金(特别资助编号: 2012T50497, 面上项目编号: 20090461152)、江苏省博士后基金(编号: 0902003C)、中央高校基本科研业务费专项资金(2012QNA26)等的大力支持, 在此表示感谢。在本书的出版过程中, 科学出版社给予了大力支持, 编辑付出了大量辛勤的劳动, 在此一并表示感谢。

另外, 感谢我的导师山东大学程林教授自始至终对开展这方面研究所给予的指导、鼓励和帮助; 感谢我的妻子韩艳莉女士对我的鼎力支持, 以及她所承担的家庭重担。硕士研究生邢方方、张世举、陈衡阳、陈帅帅参与了本书内容的研究工作, 感谢他们做出的贡献。

限于作者的知识水平, 本书难免有不妥之处, 敬请读者批评指正。

联系方式: chyh1007@cumt.edu.cn

作 者

2013年9月1日

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 国内外研究现状	4
1.2.1 污垢的研究	4
1.2.2 换热表面镀层研究	6
1.2.3 凝结传热研究	10
1.3 存在的主要问题.....	12
1.4 研究的主要内容.....	14
1.4.1 研究的内容	14
1.4.2 研究的方法及章节安排	16
第 2 章 污垢结构与界面形态分析	18
2.1 污垢采集及量化理论分析.....	18
2.1.1 典型污垢的状态分析	19
2.1.2 污垢量化分析理论	20
2.2 污垢的结构形态.....	24
2.2.1 厚层区污垢结构形态	25
2.2.2 薄层区污垢结构形态	26
2.3 污垢与换热面的结合状态.....	28
2.3.1 厚层区的界面形态	28
2.3.2 薄层区的界面形态	32
2.4 本章小结.....	37
第 3 章 制备工艺对 Ni-P 镀层性能的影响	38
3.1 镀层基本工艺选定.....	38
3.1.1 试验方法及设备	39
3.1.2 镀层制备工艺	39
3.2 镀层的基本性能.....	41
3.2.1 镀层的微观形貌	41

3.2.2	镀层的微观硬度	43
3.2.3	X射线衍射分析	44
3.3	本章小结	47
第4章	纳米相含量对 Ni-P 镀层性能的影响	48
4.1	纳米相镀层的制备	48
4.2	镀层表面形貌	49
4.2.1	SEM 测试方法	49
4.2.2	表面形貌分析	49
4.3	镀层结构形态	51
4.3.1	结构测试方法	51
4.3.2	结构测试分析	51
4.4	硬度分析	53
4.4.1	硬度测试方法	53
4.4.2	硬度测试分析	53
4.5	热稳定性测试	54
4.5.1	热稳定性测试方法	54
4.5.2	镀层热稳定性分析	55
4.6	接触角及表面能测试	56
4.6.1	接触角及表面能测试方法	56
4.6.2	接触角及表面能分析	58
4.7	摩擦磨损测试	60
4.7.1	摩擦磨损测试方法	60
4.7.2	热处理对结构的影响	61
4.7.3	热处理对硬度的影响	62
4.7.4	热处理对摩擦磨损性能的影响	64
4.8	本章小结	71
第5章	Ni-P 镀层抗垢性及耐蚀性能研究	73
5.1	抗污垢性能研究	73
5.1.1	污垢热阻的理论分析	74
5.1.2	污垢黏附测试方法	76
5.1.3	镀层表面生垢研究	76
5.2	污垢积聚的预测模型	80
5.2.1	模型结构特征化	81

5.2.2 模型计算	81
5.3 耐蚀性能研究	82
5.3.1 腐蚀测试方法	82
5.3.2 均匀腐蚀分析	83
5.3.3 电化学腐蚀分析	84
5.4 本章小结	87
第 6 章 Ni-P 镀层对传热性能的影响	89
6.1 试验装置和流程	90
6.2 传热试验结果分析	93
6.2.1 传热试验数据处理原理	94
6.2.2 传热过程结果分析	95
6.3 传热过程的机理分析	100
6.3.1 表面能对传热性能的影响	101
6.3.2 蒸汽压力对传热性能的影响	103
6.4 本章小结	106
第 7 章 三元 Ni-W-P 镀层表面防垢特性	107
7.1 制备工艺对 Ni-W-P 镀层沉积的影响	107
7.1.1 镀层的制备工艺	107
7.1.2 镀层表面形貌	109
7.1.3 三元 Ni-W-P 镀层成分	112
7.1.4 三元 Ni-W-P 镀层沉积速度	116
7.2 钨含量对三元 Ni-W-P 镀层硬度的影响	118
7.3 三元 Ni-W-P 镀层结构形态及热稳定性研究	120
7.3.1 结构形态分析	120
7.3.2 热稳定性分析	121
7.4 三元 Ni-W-P 镀层抗垢性能研究	126
7.5 本章小结	129
第 8 章 三元 Ni-Cu-P 镀层表面防垢特性	130
8.1 制备工艺对 Ni-Cu-P 镀层沉积的影响	130
8.1.1 镀层的制备工艺	130
8.1.2 镀层的表面形貌	131
8.1.3 三元 Ni-Cu-P 镀层成分	132
8.1.4 三元 Ni-Cu-P 镀层沉积速度	133

8.2	铜含量对三元 Ni-Cu-P 镀层硬度的影响	134
8.3	三元 Ni-Cu-P 镀层结构形态及热稳定性研究	135
8.3.1	三元 Ni-Cu-P 镀层结构形态研究	135
8.3.2	三元 Ni-Cu-P 镀层热稳定性研究	136
8.4	三元 Ni-Cu-P 镀层抗垢性能研究	140
8.4.1	三元 Ni-Cu-P 镀层表面接触角和自由能	141
8.4.2	抗污垢性能研究	142
8.4.3	污垢沉积过程及分析	152
8.5	本章小结	152
附录	154
参考文献	155

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景及意义

污垢通常定义为设备表面聚集的“不想要的”多余固体物质，广泛存在于工业生产的许多领域中，特别是各种传热过程中，严重地影响了设备的正常运行，造成了巨大的经济损失，曾被认为是“传热方面主要未被解决的问题”（Taborek et al, 1972）。时至今日，污垢问题仍然没有得到很好地解决。主要表现为，在大量对污垢形成的研究中，还没有能够得出一致认可的机理。因此，也就没有提出行之有效的预测或避免污垢的措施。在污垢的积聚方面，典型的例子是热交换器表面或家用加热器表面石灰盐的沉积，如图 1-1 所示。这种污垢一旦生成，很难采用化学清洗的方法去除，而机械的清洗方法可能会在设备表面留下粗糙坑，这影响了设备的使用寿命，也可能会加速设备随后运行时污垢的积聚。

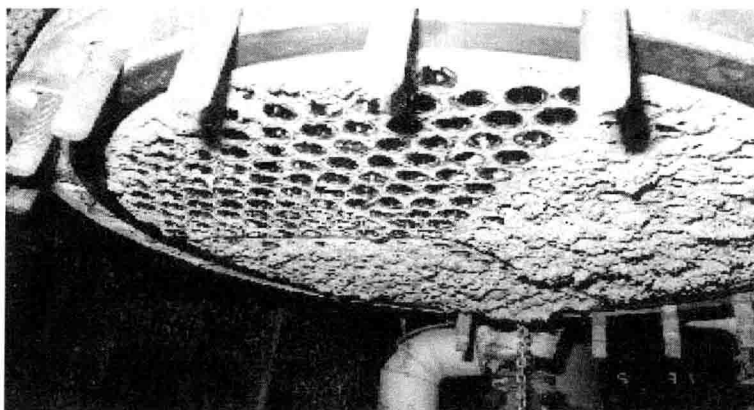


图 1-1 热交换器中的污垢(Müller-Steinhagen et al, 2005)

Surrey 大学 Steinhagen(1993)对新西兰 1100 家企业的 3000 台各种类型热交换器的污垢问题进行了通信调查，结果如图 1-2 所示。可以看出，90% 以上的换热设备都存在着不同程度的污垢问题。污垢层热导率较低，这增大

了热阻，极大地降低了热交换器的传热有效度。这样就必须增大换热面积来弥补由于污垢热阻的增大而引起的总传热系数减小。图 1-3 给出了污垢热阻对传热面积造成的影响。可以看出，由于污垢的存在而使传热面积增加 100%，也就是说使传热面积增加一倍的情况并不少见。而目前热交换器设计的不确定度仅为百分之几，最大也不超过 20% (Garrett-Price et al, 1985)，因此，相比之下，污垢系数带来了较大的不确定度，这就使热交换器设计时为减少换热面积而作的其他各种努力都劳而无功。众所周知，采用 TEMA 标准的污垢系数进行设计的冗余面积最少也达 20%~25%，而高达 60%~100% 的也不少见。这么大的不确定度，完全是由目前对污垢影响的认识和把握程度不高造成的。这个量值的比较也显示，污垢引起的“麻烦”其实并不小。因此，由于污垢系数的不确定性，热交换器设计者减小上述不确定性的一切努力往往显得苍白无力。

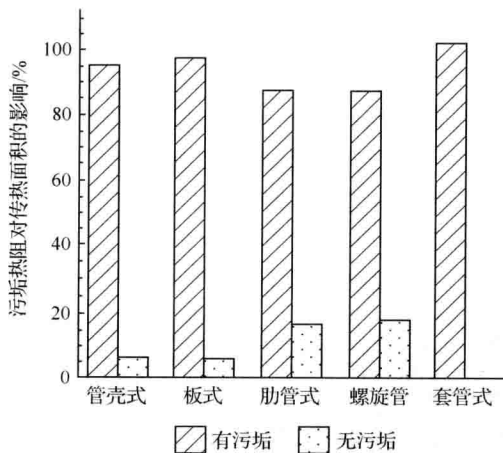


图 1-2 各种类型热交换器中的污垢问题(Steinhagen et al, 1993)

因此，污垢对热交换器的设计带来了极大的影响。另外，大部分污垢热阻都较大，这对总传热系数的影响往往不能忽略。尤其在传热量很大时，污垢甚至决定了换热装置的设计。

另外，污垢沉积时，相应换热设备的流通横截面积减小，同时，摩擦系数增大，这两者都引起了设备运行过程中压降的增大。污垢不仅增加了原材料消耗，恶化了热交换器的传热性能，还会因为垢层增厚而减小流通截面积。在流量维持恒定的情况下，这必然导致平均流动速度的增加。加之，污垢还常常使流道表面的粗糙度增加，引起了摩擦系数 f 和局部阻力系数 ξ 的

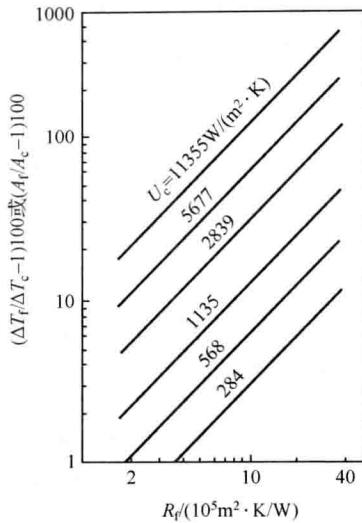


图 1-3 污垢热阻对传热面积的影响(Cho, 1987)

增加,这必然要引起整个热交换器流动阻力 $\Delta P = \left(f \frac{l}{d} + \sum \xi\right) \frac{\rho V^2}{2}$ 的增大,为了维持热交换器的性能和传热量的不变,只有增大泵或风机的耗功率。工程实践也表明,大多数热交换器必须停机进行清洗的原因是由于压降过大,而不是因为不能满足传热要求。

在安全方面,换热面上污垢的积聚,也常常引起局部过热或超温而导致机械性能下降,甚至引发事故。污垢的积聚还常常引起换热面的局部腐蚀乃至穿孔,严重威胁了换热设备的安全运行。

当今工业界,污垢造成的浪费和损失是很严重的,工业发达国家,如美国和英国,因热交换器污垢造成的总损失达国内生产总值的 0.25%(Müller-Steinhagen et al, 1997; Bornhorst et al, 1999)。这一问题对于电力、石油炼制、乳品加工、水泥等高能耗行业尤为突出。如果按照这个比例计算,我国 2012 年国内生产总值 51.9 万亿元(中华人民共和国国家统计局, 2013),则污垢给我国带来的损失就高达 1297.5 亿元。对我国这样的发展中国家,由于许多换热设备相对比较落后,冷却介质带来的环境污染严重,污垢造成的实际损失可能更高一些。据世界银行的预测,中国环境污染和能源浪费的成本是整个国民生产总值的 8%。因此,对换热设备结垢问题的研究是十分必要的。

实践经验表明, 污垢对策的有效性取决于对污垢机理把握的准确程度和对污垢状态实时监测的可靠程度, 而对污垢机理的准确把握, 目前仍然是亟待破解的难题。

1.2 国内外研究现状

1.2.1 污垢的研究

换热设备结垢不仅是一个能量传递、动量传递和质量传递的过程, 而且往往涉及化学反应等多种复杂的物理化学过程, 这使得换热设备污垢的研究难度大, 进展缓慢, 是至今尚未很好解决的重要问题之一(杨善让等, 2004)。按照污垢形成的主要物理/化学机制的不同, Epstein(1979)将污垢划分为析晶污垢(crystallization fouling)、颗粒污垢(particulate fouling)、化学反应污垢(chemical reaction fouling)、腐蚀污垢(corrosion fouling)和生物污垢(biological fouling)等六大类。而在实际过程中, 很难遇到单一类型的污垢, 常常是几种类型的污垢混杂在一起, 这给问题的研究和解决带来了不小的困难。

在工业生产中, 以析晶污垢为主要结垢形式的过程较为常见。析晶污垢是无机盐自过饱和溶液中析出并沉积于设备表面上形成的, 其中以 CaCO_3 、 CaSO_4 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等具有负溶解性的难溶盐为代表。但是, 在不同的国家和地区, 又有所不同。例如, 欧洲的报道中, 常见 CaSO_4 为污垢主要成分(Mwaba et al, 2006)。这种地区性差异为污垢的研究带来太多的不确定因素, 使得分析结果难于一致。我国幅员辽阔, 污垢大部分以 CaCO_3 成分为主。在冷却水系统中, 这类污垢又称为水垢, 它坚硬、致密、附着力强, 热阻大, 严重时能堵塞流道, 造成事故。因此, 对这类污垢进行研究, 有较大的现实意义。

杨善让、徐志明(2004)系统地阐述了换热设备污垢研究的基本内容, 他们着重研究了混合污垢, 污垢的在线监测和污垢的清洗技术及方法。马重芳研究了电磁波、超声波防垢技术(Quan et al, 2009)。初步研究表明, 超声波可以改变污垢的结晶状态, 并已经发现其有效性, 但也存在着较多的争议。沈自求研究了表面改性防垢, 建立了污垢诱导期的模型, 其研究是基于模拟硬水 CaCl_2 、 NaHCO_3 配制而成的(杨庆峰等, 2001)。程林(2001)研究了振动防垢复合强化传热技术, 开发了新型换热元件, 实现了防垢以及高效

传热复合强化传热效果。该研究工程应用领先,目前,这方面的研究仍在继续进行。Webb(2000)、Li(2000, 2002)研究了颗粒污垢,建立了颗粒污垢模型。但是,很少有关于颗粒污垢模型应用的文献。这方面模型大多是数量多,应用少。Zhao、Steinhagen等(2002, 2004, 2005)采用表面改性技术研究了 CaSO_4 污垢,建立了污垢模型。但这一模型大多是基于欧洲的水质,对于我国的水质特点,相应的应用工况仍需要进一步的研究。

1983年, Epstein将污垢的形成过程划分为起始、输运、附着、剥蚀和老化五个阶段,人们对污垢的研究又向纵深推进了一步。在污垢形成的五个阶段方面,输运、黏附、剥蚀阶段相对于起始阶段和老化阶段而言,研究得比较深入。在起始阶段方面, Panchal等(1997)发现在一些污垢形成过程中存在门槛值现象。Kim等(2002)通过微观可视化研究认为,污垢的生长过程可以分为三个阶段:污垢的诱导期阶段、核子均匀衍生的阶段以及污垢均匀长大的阶段。无数小核子的突然出现表明诱导期的结束,这一现象是污垢热阻快速增长前的重要结果。Kim研究了温度以及流速对污垢阻力的影响,提出一些污垢生成的机理,并建立了污垢模型。为进一步理解污垢的积聚行为,研究人员测定了污垢阻力随时间的变化规律。根据试验结果,提出了一些解析及半解析模型,以便估计热交换器的热阻(Bott, 1995)。然而,这些模型并不总是能够得出与试验相一致的结果。

换热面上的污垢降低了传热性能,人们广泛研究了温度以及流速对污垢阻力的影响,提出了很多的污垢生成机理以及模型(Chan et al, 1991)。Hasson等仅考虑 CaCO_3 的沉积,给出了一个污垢模型来预测热交换器表面的污垢沉积速度。然而,其解析模型没有考虑去除机理,模型仅限于用在流速较低,去除量少到可以忽略的工况。Bohnet(1987)采用平均晶胞尺寸来计算污垢层,发展了一种新型污垢模型,然而,污垢生成过程中,晶胞尺寸的确定仍有难度。这些析晶污垢的模型都是从污垢生长到薄污垢层开始算起,这样就没有能考虑后来广泛关注的污垢诱导期。Yiantsios等指出,需要考虑污垢中各种结晶相来进一步改善这类污垢模型。而不同结晶相的典型特征是黏附力以及强度不同。因此,去除时也就存在不同的阻力。Yiantsios等认为污垢阻力主要决定于沉积层的特征。因此,研究污垢表面形貌,得出污垢沉积量随时间的变化规律,进而根据试验数据,回归出诱导期的模型尤为重要。

在污垢研究的试验方法上,由于污垢的沉积是一个缓慢的过程,大部分关于污垢的研究是采用增大成核浓度,从而加速污垢的沉积过程进行的。这

样,在几个小时或者几天就可以得到重要的污垢数据。采用增大成核浓度的方法,研究者已经研究了许多模型。然而,一些研究者提出,工业上,污垢产生的过程可能同时涉及两个或更多的污垢生成机理。进一步的研究需要将加速形成污垢以及自然形成污垢区别考虑,并建立二者的关系。

然而,污垢的研究仍然处于基础阶段,对污垢的物性数据还不足(如污垢沉积层密度、热导率、养分扩散系数),即使有了满意的模型也无法得到很好的应用。而换热设备设计中,传统上只以一个与时间无关的经验性污垢系数来考虑污垢的影响。显然,这远远满足不了实际的需要,更无法确定设备的清洗周期。对于当前实际所用的换热设备,在运行过程中,很多研究者给出了一些简化的、可以估计污垢对换热设备性能影响的使用方法(Jonsson et al, 2007)。这些方法多是在一些简化的前提下,根据污垢形成过程中起主要作用的物理化学因素来分析并结合一些实测的数据而得出的。

在特定的应用中,预测污垢热阻曲线特性时已经得出了许多半经验模型。由于多个相关常量或系数因位置而变,而且很难得到这种变化。因此,这限制了这些半经验公式的应用。目前,建立污垢的预测模型是研究的主流之一。

由于污垢诱导期的复杂性,污垢诱导期很难预测,至今尚无很好的模型能够说明。因此,理解污垢形成的机理仍然需要在试验数据的基础上。实践经验表明,污垢对策的有效性取决于对污垢机理把握的准确程度以及对污垢状态实时监测的可靠程度,而对污垢的形成机理,目前仍然没有一致认可的结论。

在换热设备污垢的对策方面,工业上目前广泛应用了“阻垢剂”技术。但是,一方面,其作用机理尚未完全清楚。这限制了新型阻垢剂的开发与应用;另一方面,添加“阻垢剂”也污染了环境,不能从根本上解决污垢附着于换热面的问题。一些研究表明,采用磁场、电场、辐射或接触反应处理可以降低污垢。但这些方法还没能给出一致的结果,而且还需要不断地施加源功率(Lee et al, 2005)。相对于清洁以及流动工况来讲,更需要完善金属表面的固有性质,达到不生垢的效果。因此,对现有的热交换器壁面加镀层以提高其抗垢能力是一个很好的研究方向。目前,在这方面有多种镀层在研究,如聚四氟乙烯镀层、纳米材料镀层、Ni-P 镀层等。

1.2.2 换热表面镀层研究

污垢不仅降低了产品的安全,而且增大了设备的初始投资以及维护费

用。很多学者研究了镀层技术,试图以此来降低换热设备表面污垢的生成(Santos et al, 2004)。Lee 等(2005)研究了在热交换器的换热表面涂上聚四氟乙烯对换热设备性能的影响,结果表明,聚四氟乙烯改性后的换热面尽管可以用于腐蚀工况中烟气余热的回收系统,然而,在聚四氟乙烯(PTFE)厚度为 $400\mu\text{m}$ 的情况下,平均传热系数要下降 20%。这也说明,研究用于换热面防垢镀层的过程中,在达到防垢目的同时,首先不能影响换热面的传热性能。

近年来,针对污垢的复杂性,欧洲各国一些大学和冶金材料企业合作开展了 MODSTEEL 项目,旨在利用材料的表面改性技术防垢,他们比较了多种表面改性技术在不锈钢换热面的抗污垢性能(Rosmaninhoa, 2006; 2007)。在国内,杨传芳(1992)做了将离子注入技术应用于延长换热面污垢诱导期的研究,为采用表面改性技术防治污垢展现了诱人的前景。然而,目前国内还没有这种大跨度的合作来研究污垢问题。

长期以来,人们认为具有低表面自由能的镀层材料可以减轻污染物的黏附。一些文献指出,表面自由能值对蛋白污垢的生成具有影响作用。许多学者指出,低表面自由能的聚四氟乙烯(PTFE)或硅酮镀层表面可以延缓污垢层的生成,且易于清洗。然而聚四氟乙烯也有热阻大以及工作温度低等缺点(一般不超过 260°C)。Zhao、Wang(2005)利用氟化类碳金刚石和其他材料镀层技术开发了一种长久维持低污垢的传热表面。一些专利技术将析晶污垢减小了 70%~100%,将微生物的黏附减小了 90%以上(Müller-Steinhagen et al, 1999)。

可是,也有若干相反的报道认为,在低表面能表面上更容易形成污垢。Janocha 等通过试验观察发现,蛋白污垢的黏附量与表面自由能成正比。Britten、Gree、Boulet、Paquin 发现,在低表面能表面上,蛋白垢及磷酸盐在换热表面的黏附力较小。Baier、Meyeryi 以及后来 Zhao、Muller-Steinhagen 研究表明,在大约 30mN/m 的临界表面张力下,蛋白污垢存在最小的黏附量,即低污垢对应于表面自由能低的一个区域,而不是表面自由能越低防垢性能越好(liu et al, 2006)。因此,采用表面改性来防止污垢的生成仍具有很大的不确定性,这就需要我们针对污垢的类型及其在换热表面的形成规律,研究出行之有效的表面改性技术。

化学镀 Ni-P 技术是制备金属基功能性镀层的一种表面改性方法。自从 Brenner 及 Riddel 于 20 世纪中期发现这种方法以来,化学镀 Ni-P 镀层因具有优良的硬度、耐磨、耐蚀性能,已经被广泛地应用在化工、宇航、车辆以

及纺织工业中。

不同结构形态的 Ni-P 镀层的性能往往表现出较大的差异,已有的研究表明,在镀态下, Ni-P 镀层一般有 3 种结构形态,即晶态、非晶态、混合晶态。而在已有的文献中,对各种工艺下的结构形态也有不一致的报道。Graham(1965)等采用 XRD 和 TEM 手段,得出 5wt% (wt%表示质量分数)磷含量的镀层本身为微晶结构。但 Kazuyuki 等(1984)指出,低磷($<7\text{wt}\% \text{P}$)的镀层是晶态结构。至于高磷镀层($>7\text{wt}\% \text{P}$), Baskaran 等(2006)指出,镀层中磷随机分布,原子布置为“液态状”的无序非晶结构。相比之下, Graham 等(2005)则认为,磷含量 9.4wt%的镀层全部为晶态结构。从目前的研究报道看,磷含量与镀层的微观结构并没有形成完全统一的认识,这归咎于不同的研究者使用了不同的施镀工艺。也就是说,镀液的温度、pH 等工艺参数是影响镀层结构形态及热稳定性的重要因素。一般认为,含磷量在 (1~5)wt%(低磷)范围为晶态结构,而含磷量在 (6~9)wt%(中磷)范围为晶态和非晶态结构的混合物,含磷量在 (10~13)wt%(高磷)范围为非晶态结构。所谓非晶态是相对于晶体而言的,它具有长程无序性和亚稳定性两大特征。在室温下,亚稳的非晶态与平衡的晶态之间存在很大的自由焓差,当外界条件发生变化时,如进行热处理,就会发生非晶态向能量较低的亚稳态(仍属非晶态)或稳态(即晶态)转变。前者称之为结构弛豫,在此过程中仅仅发生了微观上的结构松弛,虽然镀层的宏观结构尚未发生变化,但合金镀层的许多性能却发生了变化;当热处理温度较高时,原子扩散能力增强,原子克服了亚稳态与稳定态之间的势垒并重新进行排列,由无规则排列转变为在三维空间上沿着每个点阵方向排列原子有规律地重复出现,表现出了晶体结构的周期性,即合金镀层发生了由非晶态转变为晶态的结晶或晶化转变。非晶镀层经过晶化后,其许多性能发生了十分显著的变化,这是由非晶态与晶态在微观结构上的差异所决定的。随着热处理温度的进一步升高,一方面非晶镀层中的 Ni 基团将会不断晶化,直至长大成为粗晶;另一方面,镀层结构中的 Ni-P 基团则会析出 Ni_3P 相,并不断聚集长大。在一定温度下对镀层做保温处理时,随着热处理时间的延长,镀层组织结构也会出现上述类似的结果。由此可见,延长加热时间与继续提高热处理温度具有同样的效果。因此,研究镀层的结构形态,可以便于理解镀层的形成机理,从而评定镀层的性能与结构形态的关系。

化学镀 Ni-P 镀层的另一优越的特征是硬度高,尤其是在经过热处理后。影响镀层硬度的因素主要有:磷含量、热处理时间及热处理温度。一般来